

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-291390

(43)Date of publication of application : 20.12.1991

---

(51)Int.Cl.

C23F 11/14

C10G 7/10

C23F 11/02

---

(21)Application number : 02-090259

(71)Applicant : HAKUTOU KAGAKU KK

(22)Date of filing : 06.04.1990

(72)Inventor : ONISHI NORIHIKO  
MATSUI YUKITOKI

---

(54) CORROSION INHIBITOR PREVENTING HEAPING AND BLOCKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent heaping and blocking in an apparatus due to the formation of a neutral salt as well as to inhibit corrosion by an acid by adding 3- aminopropanol to a place undergoing severe corrosion by the acid in an oil refining or petrochemical process and increasing the pH of a liq. at the place.

CONSTITUTION: In an apparatus for an oil refining or petrochemical process, especially an apparatus for distilling crude oil under ordinary pressure, HCl formed by the hydrolysis of NaCl, MgCl<sub>2</sub>, etc., in crude oil remarkably reduces the pH of drain water at the top of the distilling tower and the part is corroded by hydrochloric acid. In order to inhibit corrosion by the strong acid, 3- aminopropanol is added so that the pH of water is adjusted to  $\geq 4.0$  at the initial condensation part of the apparatus. Since amino hydrochloride formed by the reaction of the 3-aminopropanol with hydrochloric acid has a low m.p., heaping and blocking in the apparatus are not caused.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-291390

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>C 23 F 11/14  
C 10 G 7/10  
C 23 F 11/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7179-4K  
6742-4H  
7179-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 堆積物と閉塞の防止を兼ねた腐食抑制剤

⑯ 特 願 平2-90259

⑰ 出 願 平2(1990)4月6日

⑱ 発 明 者 大 西 則 彦 三重県四日市市別名6-6-9 伯東化学株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 松 居 幸 祝 三重県四日市市別名6-6-9 伯東化学株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 伯東化学株式会社 東京都新宿区新宿1丁目1番13号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

堆積物と閉塞の防止を兼ねた腐食抑制剤

## 2. 特許請求の範囲

1) 3-アミノプロパノールを有効成分として含有することを特徴とする石油精製又は石油化学プロセス用の堆積物と閉塞の防止を兼ねた腐食抑制剤。

2) 石油精製又は石油化学プロセス内の初期凝縮器における水分のpHを4.0以上に保つに必要かつ充分な量の3-アミノプロパノールを該プロセス内に添加することを特徴とする該プロセス内の堆積物と閉塞の防止を兼ねた腐食抑制方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は石油精製装置の腐食防止、特に初期水凝縮器所で起こる酸腐食の防止、あるいは石化プロセスにおける酸や中和塩による腐食、閉塞などの弊害を防止するに好適な多目的多機能腐食抑制剤に関する。

## 〔従来の技術〕

石油精製、石油化学プロセスにおいては、系内へ供給される原料と共に混入する酸性物質や、プロセス内で生成する酸性物質等によって生じるpH低下による激しい金属表面上での酸腐食が発生する。

これらの酸性物質としては、 $H_2S$ 、 $CO_2$ 、 $HCl$ 等<sup>2</sup>があげられ、腐食箇所としては、塔内の各部、熱交換器等があげられる。

例えば、原油の常圧蒸留装置においては、原油に混入している塩化ナトリウム、塩化マグネシウム等、塩素化合物の加水分解により生じる塩化水素が、塔頂系でドレン水のpHを著しく低下させるため、激しい腐食が発生する。

特に、凝縮器や塔頂部の配管など、その運転条件における露点以下の温度を示す箇所については、極めて激しい腐食が生じる。

また、BTX精製プロセス等の、石油化学プロセスにおいても、同様の酸腐食による問題が生じる。

このため、従来より、酸による腐食やその他の弊害を防止、抑制するために、アンモニア、モルホリン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、アルカノールアミンやピペラジンを系内に注入し、酸を中和する方法が採用されていた。(特公昭57-17917号、特開昭63-15886号の各公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来より使用されてきたアンモニアは、石油精製装置の腐食抑制のために塔頂部に注入した場合に、中和によって生成した塩化アンモニウムが加水分解をうけアンモニアを放出し、凝縮水のpHを低下させ、金属面を腐食する。

このように、アンモニアは、初期凝縮部の腐食を抑制するには不適当である。

一方、モルホリン、エチレンジアミン、シクロヘキシルアミンやピペラジンは、初期凝縮部への移行性は良好で、pHを上昇させて腐食を抑制することが出来るが、中和により生成するアミン塩酸塩は融点の高い固体であるため、蒸留カラム、

ノプロパノールを有効成分として構成され、同じく腐食抑制方法はプロセス内の初期凝縮部における水分のpHを4.0以上に保つに必要かつ充分な量の3-アミノプロパノールを該プロセス内に添加することによって構成される。

本発明の腐食抑制剤は、対象油中にそのまま注入してもよく、予め水などで溶解してから注入してもよい。

その注入量は、処理対象によっても異なるが、例えば石油精製装置の初期凝縮部においては、その初期凝縮部の水分のpHを約4.0好ましくは約5.0以上まで上げるのに十分な量とするのが好ましい。

注入方法は、連続注入でも間欠注入でも良いが、通常連続注入が好ましく、対象油中に均一に分散するように十分攪拌しながら注入するのが好ましい。

注入場所としては、常圧蒸留装置の場合には、トッパーのサイドフラックスラインやトップリフラックスライン等が効果的な場所として例示で

カラムポンプ周辺、塔頂部管路や熱交換器中で沈積し、配管内の目詰まりを起こす。

更に、塩酸塩の堆積により新たな堆積下腐食が生じるなどの問題もある。

これらの塩酸塩の沈積が、塔内で生じた場合は、トレーの目詰まり、腐食によるトレーの欠落等の問題が生じ、配管内で生じた場合は、流量の変化に伴う運転条件の変動などの問題も生じている。要するに堆積物と腐食が相互に原因となりもしくは結果となってこれらを促進する。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、上記従来の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、初期凝縮部への移行性が良好で優れた腐食抑制効果を有し、形成されているアミン塩酸塩の融点が低いため、系内での汚れや目詰まりになりにくい中和剤アミンを見だし、本発明を完成させた。

〔発明の構成〕

本発明の石油精製又は石油化学プロセス用の堆積物と閉塞の防止を兼ねた腐食抑制剤は3-アミ

きる。

一方、石化系プラントにおいては、熱負荷がかかる系内や、その直前、あるいは循環系へ添加するのが有効である。

なお、本発明は必要に応じて他の皮膜剤や従来より公知の中和剤と任意の濃度で混合、または、併用して用いることもできる。

3-アミノプロパノールは、初期凝縮部への移行性がよく、初期凝縮水のpHを上昇させることができるばかりではなく、中和により生成するアミン塩酸塩の融点が低くかつ水溶解度が大きいため、蒸留カラム、カラムポンプ周辺、塔頂部配管または塔頂部熱交換器中で沈積して目詰まりを生じることとはなく、また、生成した塩酸塩の堆積による、腐食を発生することもない。

従って、本発明の腐食抑制剤を使用することによって、塔内や、凝縮器内の酸腐食を中和剤として抑制できるのみでなく、従来中和剤として使用されていた組成物によって生じていたトレーや配管の閉塞、流量の変化に伴う運転条件の変化など

の問題点も解決出来る。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

表-1に示す各種アミンについて、その塩酸塩を調整し、融点を測定した。

調整した塩酸塩は、-20℃以下の冷凍室内に10日間静置し、完全に結晶が生成するようにした。

結果を表-1に示す。

表 1

|      | 中和剤アミン<br>(腐食抑制剤) | 塩酸塩の融点<br>(℃) |
|------|-------------------|---------------|
| 本発明品 | 3-APOL            | 26            |
| 比較例  | MOPA              | 109           |
|      | CHA               | 206           |
|      | MOR               | 175           |
|      | EDA               | 180           |

3-APOL : 3-アミノプロパノール

MOPA : 3-メトキシプロピルアミン

CHA : シクロヘキシルアミン

MOR : モルホリン

EDA : エチレンジアミン

#### 実施例 2

リボイラ及び粗油蒸留装置と類似の塔頂システムを備えたガラス製のOldershaw型蒸留装置(図-1に示す)を用いて本発明を評価した。

リボイラ1ヘナフサと200ppmの塩素を含

むHCl水溶液を供給し、塔頂3に表-2に示す各種アミンの水溶液を全凝縮部6のpHを6に保つように注入し、連続蒸留を行った。

試験時間は8時間とし、初期凝縮部4に付着する中和塩の状態と、装置内を目視観察し、同じく表-2に示した。

表 2

| アミン名               | 3-APOL                        | MOPA                          | CHA                           | MOR                           | EDA                           | NH3                           |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| HCl 注入量<br>(ml/hr) | 180                           | 180                           | 180                           | 180                           | 180                           | 180                           |
| 水 注入量<br>(ml/hr)   | 1800                          | 1800                          | 1800                          | 1800                          | 1800                          | 1800                          |
| アミン 注入量<br>(mg/hr) | 82                            | 80                            | 106                           | 93                            | 63                            | 21                            |
| 初期凝縮部<br>出口5のpH    | 7.11                          | 7.03                          | 7.32                          | 7.09                          | 7.12                          | 5.43                          |
| 初期凝縮部<br>4の目視観察    | 凝縮部<br>に析出<br>物は見<br>られな<br>い | 凝縮部<br>内に白<br>色の固<br>体が析<br>出 | 凝縮部<br>内に白<br>色の固<br>体が析<br>出 | 凝縮部<br>内に白<br>色の固<br>体が析<br>出 | 凝縮部<br>内に白<br>色の固<br>体が析<br>出 | 凝縮部<br>内に白<br>色の固<br>体が析<br>出 |

#### 実施例 3

実施例2と同じ装置を用いて、本発明の腐食抑制剤と従来より使用されている中和剤または皮膜剤との混合使用による、初期凝縮部4への移行性を調べた。

表 3

| アミン | 混合比率% | 3-APOL<br>% | 初期凝縮部<br>出口5のpH | 初期凝縮部4目視観察  |
|-----|-------|-------------|-----------------|-------------|
| A   | 100   | 0           | 7.03            | 白色の固体が析出    |
| B   | 100   | 0           | 7.32            | 白色の固体が析出    |
| A   | 50    | 50          | 7.08            | 白色の固体が少量析出  |
| B   | 50    | 50          | 7.19            | 白色の固体が少量析出  |
| A   | 20    | 80          | 7.10            | 析出物はない      |
| B   | 20    | 80          | 7.15            | 白色の固体が極少量析出 |
| B+C | 25:25 | 50          | 7.09            | 白色の固体が少量析出  |
| B+C | 15:15 | 70          | 7.10            | 析出物はない      |
| B+C | 10:10 | 80          | 7.10            | 析出物はない      |

アミン A : モルホリン

アミン B : シクロヘキシルアミン

皮膜剤 C : N-ステアリルプロピレンジアミン

#### 実施例 4

従来の中和剤、(CHA, MOR, EDA等)においては、塔内で生成した塩酸塩の融点が高いために、トレーの閉塞等の問題が生じていた。

また、単に中和塩の融点が高いのみで初期凝縮部への移行性の悪いアミンを用いた中和剤の場合には塔内腐食、サイドフラックスの閉塞、さらには、トレーの欠落などの大きな問題も生じた。

一方、本発明の腐食抑制剤(3-APOL)を異装置(日産11万バレル原油常圧蒸留装置)サイドフラックス部へ、5ppm/処理原油の濃度で連続注入した結果、約24ヶ月の長期にわたる連続使用においてまったく問題を起こさず、前記のトラブルは解消された。

#### 〔発明の効果〕

本発明の腐食抑制剤および/または腐食抑制方法を適用すれば、石油精製や石油化学プロセス、

特にそれらの初期凝縮部における酸腐食が少量の腐食抑制剤を効率的に添加することによって有効に抑制されるばかりでなく、抑制剤添加による中和生成塩に起因するプロセス内部の堆積や閉塞などの問題もすべて同時に解消されるために、プロセス関連工程の運転と保守管理に奏する効果は多大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図-1は実施例2～3において用いた試験用蒸留装置の系統を示す略図である。

- |             |           |
|-------------|-----------|
| 1 : リボイラ    | 2 : カラム   |
| 3 : 塔頂      | 4 : 初期凝縮部 |
| 5 : 初期凝縮部出口 | 6 : 全凝縮部  |
| 7 : 分離器     |           |

特許出願人 伯東化学株式会社

